

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-190609

(43)Date of publication of application : 31.07.1989

(51)Int.Cl.

A01N 53/00

A01N 25/06

A01N 53/00

(21)Application number : 63-013997

(71)Applicant : DAINIPPON JOCHUGIKU CO LTD

(22)Date of filing : 25.01.1988

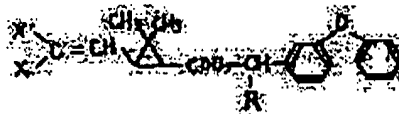
(72)Inventor : NAMITE YOSHIHIRO
KANZAKI TSUTOMU

(54) AQUEOUS INSECTICIDAL AEROSOL.

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an aqueous insecticidal aerosol not inferior to a recipe of a conventional propellant gas (fluorocarbon gas), by blending an insecticidal formulated concentrate prepared by adding a lower alcohol to a specific insecticidal ingredient with water and dimethyl ether in a specific proportion and filling the resultant mixture in a pressure-resistant vessel.

CONSTITUTION: An aqueous insecticidal aerosol obtained by filling contents consisting of 5W20vol.% insecticidal formulated concentrate prepared by adding a lower alcoholic solvent (preferably ethyl alcohol or isopropyl alcohol) to a mixture of a pyrethroid based compound (e.g., Phenothrin(R) or Permethrin(R)) expressed by the formula (X is CH₃ or Cl; R is H or CN) with a carbamate based compound or organophosphorus agent, 15W30vol.% water and 50W90vol.% dimethyl ether or a propellant obtained by adding liquefied petroleum gas to the dimethyl ether in a pressure-resistant vessel having a valve for spraying ≥ 95 vol.% contents at ≥ 0.5 ml per sec rate under 3.0W7.0kg/cm²/25° C and diffusing the contents as fine particles.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑧ 公開特許公報(A) 平1-190609

⑪ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑫ 公開 平成1年(1989)7月31日
 A 01 N 53/00 1 0 1 8519-4H
 25/08 1 0 2 7215-4H
 53/00 B-8519-4H 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑬ 発明の名称 水性殺虫噴射剤

⑭ 特 願 昭63-19997

⑮ 出 願 昭63(1988)1月25日

⑯ 発 明 者 南 手 良 裕 大阪府大阪市淀川区新高1丁目12番1-301
 ⑰ 発 明 者 神 崎 西 兵庫県尼崎市西昆陽字松ノ中25-3 1036号
 ⑱ 出 願 人 大日本除虫菊株式会社 大阪府大阪市西区土佐堀1丁目4番11号

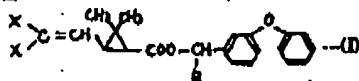
明 細 書

1. 発明の名称

水性殺虫噴射剤

2. 特許請求の範囲

一般式(I)

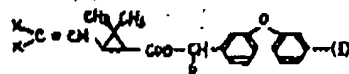


(式中Iはメチル基又はクロル原子を示し、Rは水素原子又はシアノ基を示す。)で表わされる化合物とカーバメート系化合物又は有機リン系の混合物に低級アルコール系溶剤を加えた殺虫原液5~20重量部と、水15~30重量部と、ジメチルエーテルまたはジメチルエーテルに液化石油ガスを加えた噴射剤50~90重量部とからなる内容物を、内圧力3.0~7.0kg/cm²/25°Cにて耐圧容器に充填し、内容物を微粒子として分散せるとともに、1秒間0.5ml以上の割合で内容物の95%以上を噴射するバルブを具備したことを特徴とする。

る殺虫噴射剤。

3. 発明の詳細を説明

本発明は一般式(I)



(式中Iはメチル基又はクロル原子を示し、Rは水素原子又はシアノ基を示す。)で表わされる化合物とカーバメート系化合物又は有機リン系の混合物に低級アルコール系溶剤を加えた殺虫原液5~20重量部と、水15~30重量部と、ジメチルエーテルまたはジメチルエーテルに液化石油ガスを加えた噴射剤50~90重量部とからなる内容物を、内圧力3.0~7.0kg/cm²/25°Cにて耐圧容器に充填し、内容物を微粒子として分散せるとともに、1秒間0.5ml以上の割合で内容物の95%以上を噴射するバルブを具備したことを特徴とする殺虫噴射剤に關する。

一般式(I)で示されるピレスロイド系化合物は、種々の衛生害虫および農業害虫に極めて優

特開平1-190609 (2)

れた殺虫効果を示す一方、昆虫動物に対する毒性は強く、既に殺虫用、防虫用、農薬用殺虫剤として広く実用に供されている。

今日まで、これらピレスロイド剤に対する抵抗性の発達は困難なものとされ、事実、本邦においては、農薬防除面で問題となった例はないが、北米のイエバエや、東南アジアのコナガにはピレスロイド抵抗性系統が出現しており、生物が種の存続の場を示したためを考えると、本邦においても抵抗性発達の可能性を予測して対処するのが必要と考えられる。しかも、これらピレスロイド抵抗性発達は、代謝系によらず神経感受性低下に基づく機構の発達が認められ、その結果、ピレスロイド交差抵抗性の現象が出現しており、その解決法として、有機リン剤、カーバメート剤等、ピレスロイドと作用作用の異なる薬剤との混用を含めた施用面での開発が実施とされてきた。

本発明者は一般式(1)のピレスロイドとカー

バメート系化合物又は有機リン剤の混合物をエタゾール型の殺虫噴射剤として適用した時、その相乗効果のみならず、抵抗性対策の面で極めて優れていることを見出し既に下記のいくつかの特許を出願したが、

特開昭61-258804号

特開昭61-258805号

上記発明にあっては、いずれも不飽和の殺虫噴射剤の開発を意図したため、噴射ガスとしてはフロンガスを主体としたものであった。しかるに、近年、フロンガスのオゾン層破壊問題がクローズアップされ、エタゾール製品におけるフロンガスの使用が制限されるべきとの情勢に鑑み、本発明者はジメチルエーテルや液化石油ガスなど、フロンガス以外の噴射ガスを使用した殺虫噴射剤の開発を鋭意研究した結果、殺虫成分に低級アルコール系溶剤を加えた殺虫原液を5〜30重量部と、水15〜30重量部と、ジメチルエーテルまたはジメチルエーテルに液化石油ガスを加えた

噴射剤50〜90重量部とからなる内噴物を、内圧力3.0〜7.0kg/cm²25°Cにて高圧容器に充填した殺虫噴射剤が、取持ち液剤に規定された揮発性及び引火性の条件を満たすと共に、内圧、噴射量、エタゾール粒子の大きさ、殺虫成分の安定性などの点でも従来の噴射ガス処方ものに比して何らの遜色がないことを発見しこれらの知見に基づいて本発明を完成したのである。

本発明で有効成分として用いる一般式(1)のピレスロイドは既に公知で、常態で固体又は液体である。以下にその化合物例を示す。

なお、いずれのピレスロイドも原則的に3つの不斉炭素を、RがH/Aの場合には更に1個の不斉炭素を有し、これらに基づく光学異性体が存在するが、各々の異性体あるいはその混合物も当然本発明に含まれる。

(1) 3'-フェノキシベンゾル クリタンセメート
(フェノトリン)

(2) 3'-フェノキシル-2'-シアノベンゾル クリ

タンセメート (サイフェノトリン)

(3) 3'-フェノキシベンゾル 3,3'-ジメチル-3-(2,2-ジクロロビニル)シクロプロパ

ンカルボキレート (ペルメトリン)

(4) 3'-フェノキシル-2'-シアノベンゾル 3,3'-ジメチル-3-(2,2-ジクロロビニル)

シクロプロパンカルボキレート

(サイペルメトリン)

一方、本発明で用いられるカーバメート系化合物のうち、特に有用な3-(3-メトキシフェニル)-5-メトキシル-1,3,4-オキサジアゾール-2-オンは、最近開発されたもので、常態で固体(融点、99°C)であり、ピレスロイド化合物のような殺虫成分と比べるとパラフィン系溶剤や、アルコール系溶剤には格別にくい性質を有している。

また、有機リン剤としては、フェニトロチオン、ビリダフェンチオン、ジアリノリ、クロルピリホス、プロパホスなどあげられるがこれらのみに限定されるものではない。

特開平1-190609 (3)

本発明者らは、上記ピレスロイドとカーバメート系化合物あるいは有機リン剤の組み合わせを個々剤別に検討した結果、水性エゾノル型殺虫噴射剤への適用が最も有利であることを発見するに至った。

すなわち、従来一般に使用されている殺虫方法としてエゾノルタイプあるいは塩基剤タイプがあるが、前者にあっては使用範囲が小空間に限定され、後者において下記のとおり種々の欠点を有する。

1. 殺虫成分を燃焼剤と混合して燃焼剤の燃焼熱及び発熱により薬剤を噴出させるか、あるいは殺虫成分及び有機燃焼剤を混合封入パックし、混合物を機械的に加熱して有機燃焼剤を熱分解させ、熱分解ガスの作用により薬剤を噴出させる構成になっており、殺虫成分が高温に曝した時、その熱分解によるロスが避けられない。
2. 密性に富む基材と混合するため殺虫成分の性状によっては経時的安定性が得られない。

シ-2,3-ジカルボキソイドおよびβ-アクトノ-β'-チオアノロエチルエーテルや高沸点溶剤であるアートル、R-11、R-336、ジブチルタタレート、ジブチルワタレート、ジメチルワタレートなども適用することができる。

上記の外、安眠剤、香料や、後燃剤、殺菌剤、他の殺虫剤例えばアレスリン、アフラトリン、アトルスリン、エムベンスリンなどのピレスロイド剤、あるいは、ハイドロアレン、メトアレン、1-メチル-1-(2-ピリジルオキソ)-2-(4-フェノキシフェノキシ)エタンなどの忌避成分かく乱剤などを適用することも可能で、効果のすぐれた多目的組成物を得ることができる。

本発明は、高圧ガス取締法施行規則第557号に定める燃焼区分において、弱燃性以下の範囲に該当するよう水を15～30容量割合を配合することを特徴とする。すなわち、水配合率が15容量割合以下では、燃焼が強燃性に相当し取扱い殺虫剤として不適であり、一方、

ない。

3. 燃焼を伴う方式では火災の危険性もある。本発明はこれらの欠点を除去するために考えられた高沸点短時間燃焼溶剤である。

本発明を更に詳細に説明すれば、内容組成は殺虫原液5～20容量割合、水15～30容量割合、及び噴射剤50～90容量割合の比率で配合される。

原液調製用溶剤としては、殺虫成分の溶解性、水、噴射剤との相溶性、噴射後の速乾性の点などから、低沸点アルコール系溶剤が適当で、なかでもエチルアルコール、イソプロピルアルコールが好適に用いられる。

また、本発明においては上記殺虫剤の効力増強剤であるピペロニルブトキシド、オクタクロロプロピルエーテル、オクタノール、イソオクタノール、R-(2-エチルヘキシル)-ピリコロ〔2,2,1〕-ヘプタ-5-エン-2,3-ジカルボキソイド、R-(2-エチルヘキシル)-1-イソプロピル-4-メチルピリコロ〔2,2,2〕オクタ-5-ス

水が30容量割合を超えると、殺虫成分の溶解性、あるいは、溶剤、噴射剤との相溶性の点で問題を発生することが明らかとなった。

また、噴射剤としては、ジメチルエーテルあるいはジメチルエーテルに酸化石油ガスを加えた混合ガスが使用され、50～90容量割合を配合される。50容量割合以下の場合、1秒間に0.5m以上の噴射量を得るためには噴射口を極端に大きくする必要があるうえ、噴射粒子の凝集化や拡散は困難で、目的の高沸点短時間燃焼に適合しない。なか、混合ガスを用いる場合、酸化石油ガスのジメチルエーテルに対する比率は、燃焼の考慮から、容量で40%以下が好ましい。

本発明殺虫噴射剤に用いる容器の材質としては、ポリキまたはアルミ製が一般的で、その大きさは目的とする適用空間により適宜決定されるが通常100～200ccの仕が適当である。本剤においては、水を含むことによる材料の腐食を防止するため、必要ならば安息香酸ナ

特開平1-190608 (4)

トリウムなどの防熱剤を適量添加してもよい。特許に具備する噴射バルブは、直径0.3mm以上の噴射口を有するが、内圧3.0~7.0kg/cm²/25°Cで1秒間に0.5cc以上の内容物を噴射可能であれば、その形状は特に限定されない。例えば噴射口を数個とりつけたり、噴射角度を上方以外の任意の角度に設置したり、あるいは噴射口を回転させ室内に均一に噴射する工夫をせたり、噴射開始の状態でしても内容物の突進の噴射が遅れるような装置を付すことは使用時に人間が薬剤を導入しないという点から有用である。

こうして得られた本発明殺虫噴射剤、例えば100cc容のものを用いれば、4分以内の短時間で6~8畳の部屋を、火災の心配もなく簡便に処理できるうえ、家庭内害虫に対して高い駆除効果を期待することより実用上のメリットは極めて大である。

特にビレスロイドに対して抵抗性の発達したゴキブリに対する殺虫効果は著しく、本発明

殺虫噴射剤における混合剤の効果が、単にカーバメート類あるいは有機リン類の殺死力を加味するだけに留まらず、高い殺虫効果を提供するという知見は従来の燐燐剤の施用からは全く予測しえないものである。

また、噴射後、燃焼区に沈降した殺虫成分の分布を、燐燐剤タイプと比較して調べたところ、本発明タイプの殺虫噴射剤が、燃焼性のもとより、クワック、すき間等狭い箇向への浸透性にもすぐれ、更に、沈降付着量から計算された殺虫成分の面積率では、本発明タイプが燐燐剤タイプに数倍なことが確認された。

これは、殺虫成分のうち本発明で特に用いられるカーバメート類あるいは有機リン類が熱安定性に乏しいため、燐燐剤に適用した場合加熱時の熱分解によるロスが大きいためである。

本発明殺虫噴射剤は室内用途として、感受性害虫はもちろん、有機リン類、カーバメート

類抵抗性あるいはEDF系各種害虫例えばハエ、蚊、ゴキブリ、肉食虫、ダニ類等の駆除に特に有用であるが、その外、コクソウ等の野殺害虫あるいはビョールハウス内でアブラムシ、カイガラムシ、エトウガなどの農産害虫防除に適用することもできる。

次に本発明の実施例及び実験例を示すが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の例に限定されるものではない。

実験例1

殺虫有効成分としてペルメトリン1.2g及び3-(2-メトキシフェニル)-5-メトキシ-1,8,4-オキサジアゾリン-2-オン 0.4gをエタノールに溶解した殺虫原液と、水と、噴射ガスを下流に示す組成にて100ccエタノールアンプルに充填し、噴射口の直径が0.5mmのバルブを取り付けて得られた殺虫噴射剤について、相溶性、燃焼性、燃焼性、フレイム（引火性）、スプレー状態を試験したところ下記の如くであった。

		混合比(容量%)				相溶性	燃 性			スプレー状態	判定
		殺虫原液	水	ジメチルエーテル	酸化エタノール		燃 性	燃 性	燃 性		
本発明殺虫噴射剤	1	10	20	90	—	○	○	○	○	○	○
	2	9	24	61	8	○	○	○	○	○	○
	3	8	17	75	—	○	○	○	○	○	○
	4	15	23	64	—	○	○	○	○	○	○
	5	6	19	50	25	○	○	○	○	○	○
対照噴射剤	1	10	12	78	—	○	×	×	○	×	×
	2	9	22	61	—	×	○	○	△	×	×
	3	20	30	50	—	△	○	○	×	×	×
	4	8	24	68	8	×	○	○	○	×	×

(注)表中、○は燃焼性試験における燃焼速度、フレイムは引火性試験における火災発生、スプレー状態は噴射量および噴射距離による汚染状態をそれぞれ示し、○印はその良好なもの、△印は可能なるもの、×印は安全上もしくは実用使用上好ましくないことを示す。

試験の結果、水の比率が15容量%以下の場合(対照噴射剤1)、燃焼性が不通過で、一方、30容量%を越えると(対照噴射剤3)、相溶性及びスプレー状態の面で問題があった。

特開平1-190809 (5)

また、噴射ガスの比率が低い場合（対照噴射剤3）、スプレー状態が良好でなく、殺虫原液を5容量以下にすると（対照噴射剤4）、殺虫成分の溶解性が劣った。

従って、殺虫原液と水と噴射ガスを特定の量比にて配合した本発明殺虫噴射剤のみ、相溶性、燃焼、スプレー状態などを全ての条件に適合することが明らかとなった。

試験例2

殺虫成分、溶剤、水、噴射剤を下表に示す組成にて100mlエアゾール容器に充填し、噴射口の直径が0.4mmのバルブを取り付けて殺虫噴射剤を得た。（単位：g）

		殺 虫 原 液		水	噴射ガス
		殺 虫 成 分	溶 剤		
本発明殺虫噴射剤	1	ペルメトリン 1.0 化合物A 0.4	エタノール 7.0	20	DME 48.3
	2	イソプロパノール 1.3 ビスフェノールA 1.3	イソプロパノール 6.0	18	DME 48.0 LPG 3.3
	3	ダイフェノトリン 1.2 フェニトロチオン 1.0 化合物B 0.3	エタノール 7.5 n-プロパノール 2.0	21	DME 42.9

成分の沈降付着量を調査した。

付着量は理論沈降量に対する回収率（殺虫成分ビレスロイド）で示す。

また、部屋の4隅に衣しょう箱を置き、その内に感受性及びビレスロイド抵抗性チャバネゴキブリの約80匹ずつ、各2ヶ所放飼した。なお、衣しょう箱の中には、木製のシェルフを設けた。

噴射24時間経過後に、チャバネゴキブリを回収し、72時間後の死亡率を調べたところ以下の如くであった。

サンプルNo	全量噴射処理時間	付着量回収率 (%)				72時間後の死亡率 (%)	
		1.5m地点		2.5m地点		感受性ゴキブリ	抵抗性ゴキブリ
		オープンスリット	クローズスリット	オープンスリット	クローズスリット		
1	2' 12"	64	18	59	10	100	100
2	1' 50"	62	14	57	9	100	100
3	2' 12"	66	15	59	10	100	100
4	3' 25"	71	16	72	3	84	56
5	1' 56"	18	2	11	1	98	40

試験の結果、本発明噴射剤では、1.5m、

2.5m地点いずれにおいても理論沈降量に對

対照噴射剤	4	ペルメトリン 1.35 ブタトリン 0.6 化合物A 0.4	エタノール 8.6	31	DME 38.3
	5	ペルメトリン 1.35 ダイアジノン 0.8	—	—	—

化合物A (5-ノトキセ-3-(3-ノトキセプエニル)-1,2,4-オキサジアゾリン-2-オン

化合物B 1-メチル-1-(2-ビリジリルオキシ)-2-(4-フェノキシフェノキシ)エタン

面積10㎡、高さ2.5mの部屋で本殺虫噴射剤、対照噴射剤及び従来の噴霧剤を施用し、殺虫成分の拡散性、物体面への浸透性、殺虫効力を比較した。

すなわち部屋の中心を噴射点とし、1.5m、2.5mの距離の地点に30cm平方のガラス板をそれぞれ2枚（1枚はそのまゝオープン状態で、他のガラス板には上面に0.5×10cmの帯状のスリットを設けた30cm立方のバーメシをのせた）を置き20時間経過後に殺虫

して50%以上の高い回収率を示し、殺虫効力も極めて高かったが、水を30容量以上に配合したサンプル4では、噴射の到達距離が短く、拡散性が不満足、また、処理後の残存性に問題があった。

一方、噴霧剤の場合、壁による分解ロスが大きいため、付着量の回収率、殺虫効力劣り、本発明殺虫噴射剤の有用性が確認された。

実施例

試験例2と同様に、殺虫成分、溶剤、噴射剤を下表に示す組成にて100mlエアゾール容器に充填し、噴射口が上方45°の方角へ設置されるようバルブ、アクチュエーターを取り付け更に保護キャップをかぶせて本発明殺虫噴射剤を得た。

約40mlの容量で2個噴射し、処理後のゴキブリ密度を粘着式のトラップを用いて調査したところ、1日経過後に回収されるゴキブリ数はいずれの処方についても45日間にわたって1匹以下であった。

特開平1-190609 (C)

(単位: g)

	試 薬 原 液			水	噴射ガス
	試 薬 成 分	その他の成分	溶 剤		
1	フェノトリン 1.0	グリート 1.5	エタノール	21	DMB 45.5
	化合物A 0.5	防錆剤 0.5	7.0		
2	ホルス, トランサー	サイネピジン500	イソアミレノール	18	DMB 37.8 LPO 8.3
	サイフェノトリン 0.5	2.0	6.5		
	フェニトロチオン 1.0	香料 0.02			
3	フェノトリン 1.5	MEY 0.5	エタノール	22	DMB 41.0
	ピリダフェンチオン 0.8		11.5		
	化合物B 0.4				

化合物A, 化合物B: 試験例2と同様の化合物を表
わす。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.